

# Chapitre-1

## Concepts fondamentaux sur les états solides

---

### Introduction

La chimie et la cristallographie classiques nous donnent du solide ionocovalent formé par action d'un gaz sur un métal l'image d'une phase idéale compacte, non limitée géométriquement de structure cristallographique donnée et de composition chimique bien déterminée fixée par la valence des éléments constitutifs du réseau. En réalité aucun solide ne répond à de tel critère de perfection: tous les solides présentent des imperfections ou défauts. La plupart des propriétés des cristaux aux réelles résultent de la présence de ces défauts. [1]

Dans un cristal parfait, tous les atomes devraient occuper leurs positions idéales dans le réseau mais une telle situation ne peut exister qu'à la température du zéro absolu, 0° K. Au-dessus, la structure comporte des défauts. Ce peuvent être des défauts étendus telles les dislocations et les joints de grains qui influent beaucoup sur la résistance mécanique des matériaux.

Leur étude concerne la science des matériaux et elle n'est pas abordée ici. Des défauts peuvent aussi exister sur des positions atomiques se sont des défauts ponctuels qui résultent de la présence d'un atome étranger sur un site particulier ou d'une lacune là où devrait normalement se trouver un atome.

Les défauts ponctuels ont souvent des effets significatifs sur les propriétés physiques et chimiques des solides. Les magnifiques couleurs de certains ions peuvent conduire l'électricité grâce à la présence de lacunes dans le réseau. [2]

## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

L'étude des cas limites de non stoechiométrie rencontrée dans les oxydes des éléments de transition sachant que le formalisme est le même pour n'importe quel cristal ionique d'un élément de transition. Du fait de la neutralité électrique du cristal, la non stoechiométrie dans un composé ionique implique l'existence d'électrons en cas d'excès de cations, ou le défaut d'électrons (existence de trous). Dans le cas d'un excès d'anions. Ces électrons et trous peuvent être facilement piégés par un élément de transition, qui a la particularité de posséder plusieurs états d'oxydation stables. [3]

#### I- Le cristal parfait

Le modèle cristallin idéal correspondrait à un arrangement atomique identique en tout point du cristal.

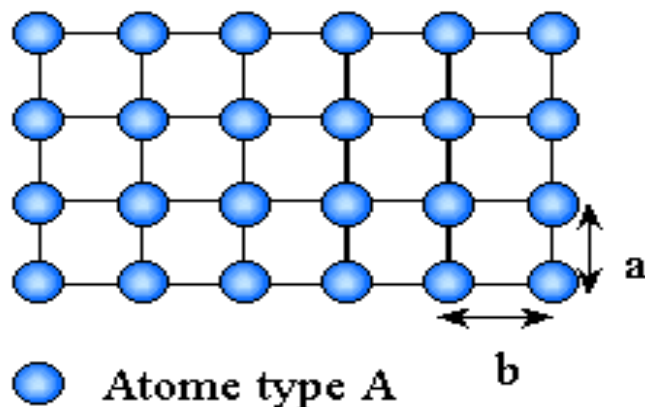


Figure:1 Vue simplifiée d'un cristal de maille rectangulaire de côtés a et b

## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

Ceci est une configuration qui n'existe qu'à 0K (-273°C), au dessus de cette température, la structure comporte des défauts au Zéro absolu, un cristal pur parfait de n'importe quel semi-conducteur serait isolant.

#### **2-Le cristal réel**

Pour décrire le cristal réel, il est nécessaire de prendre en compte l'existence de défauts ponctuels de structure. Il faut pour cela disposer d'une notation symbolique permettant de décrire tous les éléments constitutifs du cristal ou éléments de structure, c'est à dire non seulement les sites cristallographiques normaux, mais aussi les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, défauts substitutionnels) .

#### **2-1 Élément de structure d'un cristal réel**

Il est possible de distinguer deux types principaux de liaisons de structure :

- Ceux qui mettent en jeu des sites normaux du réseau, qu'il soient cationiques (site du sous réseau des cations) ou anionique (site du sous réseau des anions)
- ceux qui mettent en jeu des sites interstitiels. Dans ce cas, c'est la nature de l'espèce chimique occupant ce type de sites dans le cristal réel qui permettra d'identifier le sous réseau (anionique ou cationique) auquel ces éléments de structure appartiennent. [1]

Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont habituellement dues à l'agitation thermique, aux impuretés, aux défauts du réseau, au défaut de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale). [4]

## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

### 3- Les défauts dans les semi-conducteurs :

Le dopage d'un cristal consiste à modifier sa composition en y ajoutant en faible quantité un autre élément sans modifier la structure cristalline.

#### 3-1 Les impuretés:

Ces défauts-là sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait. Les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes:

- Les atomes dont le coeur n'est pas modifié dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atomes possédant un coeur en couches complètes (coeur stable) et une couche externe incomplète d'électrons de valence, déterminante pour les propriétés chimiques. Nous parlerons d'impuretés simples.

- Les atomes dont le coeur est plus ou moins modifié dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de coeur incomplète. Ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares. De tels atomes ont la faculté de promouvoir assez facilement des électrons de coeur dans les liaisons moléculaires ou cristallines. Par conséquent l'état du coeur et le degré d'oxydation, dépendent assez couramment du composé auquel ils participent. Un exemple de telle valence variable est trouvé dans Fe qui contient à la fois des ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en des sites distincts du même composé . [5]

### **3-2. Le défaut de stoechiométrie**

#### **3-2-1. La stoechiométrie**

Dans un corps composé qui contient deux éléments, si la proportion de ces deux éléments est identique à celle du groupement formulaire, on dit que le composé est stoechiométrique.

#### **3-2-2. La non stoechiométrie**

La non stœchiométrie est un changement de composition d'une espèce chimique qui s'observe dans un intervalle donné, composition au sein d'un domaine homogène, donc monphasé.

La variation de composition de la phase homogène observée va s'effectuer par changement dans le nombre et la répartition des atomes présents sur les sites cristallographiques de la structure:

La non stoechiométrie dans un solide ionocovalent implique donc nécessairement:

- Changement de composition
- Modification au niveau local de la périodicité du milieu cristallin.
- Presence de défaut
- L 'électroneutralité est rigoureusement respectée dans tout composé non stoechiométrique.

## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

- L'iconicité de la liaison joue un rôle primordial dans toutes les autres phases étudiées.

Les solides cristallins ionocovalent non stœchiométrique doivent être décrits comme des phases, ce terme évoque en effet pour un solide de structure donnée un domaine d'existence au sein duquel ce solide peut changer de composition sans altération de la structure. [4]

Selon les conditions expérimentales imposées (pression d'oxygène, température), le cristal peut quitter son état stœchiométrique.

#### **4- Les différents états stœchiométriques:**

Ce sont les équilibres d'échange du cristal avec ses éléments normaux  $O_2$  ou  $M$ , par exemple. Ces équilibres peuvent conduire à une modification de l'écart à la stœchiométrie du cristal. Considérons, par exemple, l'équilibre d'un oxyde  $MO$  en atmosphère d'oxygène. Suivant la nature des défauts ponctuels présent dans le cristal, les équilibres d'échange pourront se formuler de la manière suivante: [1]

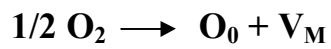
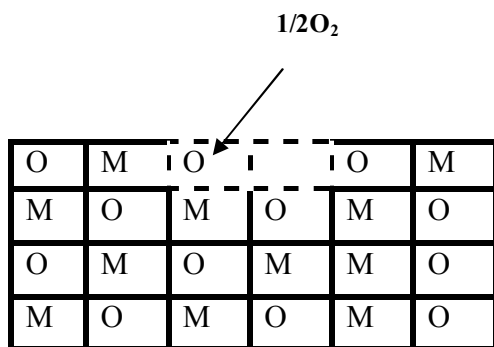
# Chapitre-1

## Concepts fondamentaux sur les états solides

---

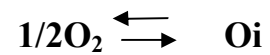
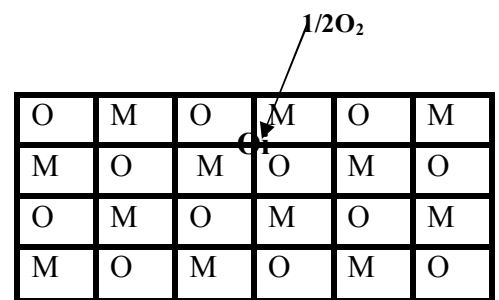
### 4-1 Introduction d'oxygène dans le cristal

- avec mise en place d'une unité de construction

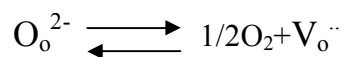
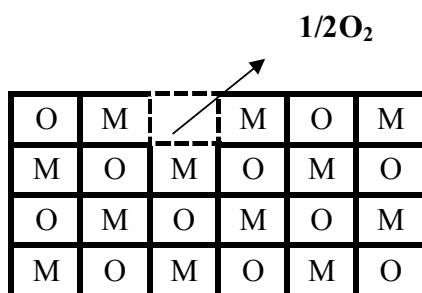


### 4-2 –Départ d'oxygène du cristal

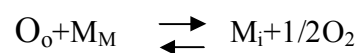
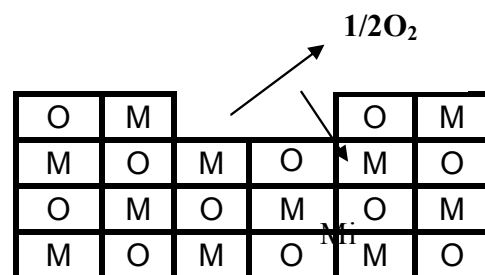
- sans mise en place d'une unité de construction



- Sans disparition d'une unité de construction



- Avec disparition d'une unité de construction



## 5- Les défauts

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau, tout en respectant l'électroneutralité de façon absolue [4].

### 5-1-Dimensionnalité des défauts:

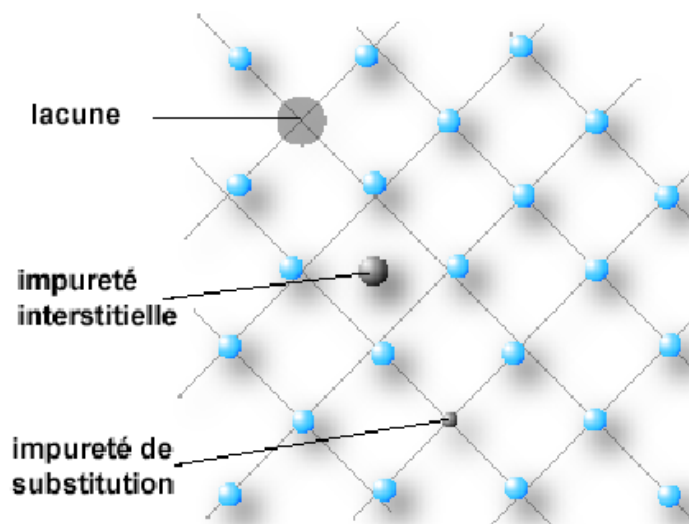
Le cristal 3D est sujet à trois types de défauts de dimension différente.

On distingue les défauts de dimension **0, 1, 2, et 3**.

- Défauts de dimension 0: le défaut ponctuel c'est un défaut qui affecte les sites cristallographiques d'un sous réseau donné dans un solide.

### 5-2- Type de défauts ponctuels

On distingue les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques:



**Figure 2: Types de défauts ponctuels**



## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

A partir de la figure 2 on constate:

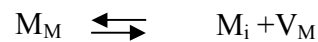
- ✓ Existence de lacunes.
- ✓ Atomes en position interstitielle.
- ✓ Echange d'atome sur un même Site cristallographique.

#### 5-2-1-Défauts intrinsèques

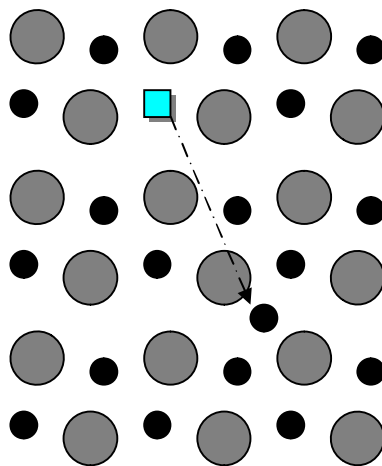
Défaut intrinsèque est présenté naturellement par une phase donnée ; il est d'origine thermodynamique. Il est présent dans les composés stoechiométriques comme dans les phases non stoechiométriques.

- **Défauts de Frenkel**

Certains ions de l'un des sous-reseaux peuvent quitter leur position normale pour se placer en position interstitielle (Fig. 3) L'équilibre de mise en place d'un tel désordre peut se formuler:



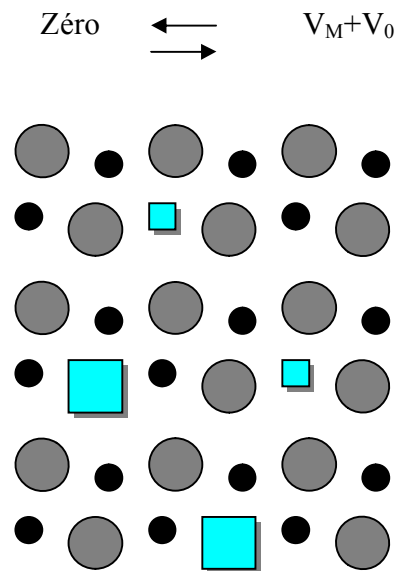
Ce type désordre affecte de façon prépondérante le sous réseau des cations car les rayons cationiques sont généralement beaucoup plus faibles que les rayons anioniques



**Figure3 .défauts de Frenkel**

- **Défauts de Schottky**

Certains ions du sous- réseau des cations et des anions peuvent quitter leur position normale et migrer en surface ou sur des interfaces, des dislocations ou puits .IL y a alors création d'un désordre de Schottky suivant l'équilibre:



**Figure 4. défaut de Schottky**

#### 4-2-2-Défaut extrinsèque :

Défaut provoqué, induit par l'expérimentateur n'est pas thermodynamiquement nécessaire, n'entraîne pas d'écart à la stoechiométrie dans un métal pur ou une solution solide métallique

### 5-3-Défauts électroniques

IL traduit le passage d'un électron  $e'$  de la bande de valence dans la bande de conduction avec formation d'un trou d'électron  $h'$  dans la bande de valence de l'oxyde. L'équilibre peut alors se formuler .



### 7- Notation de Kroger et Vink:

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kroger et Vink ; il existe plusieurs notations, mais celle-ci est recommandée par l'IUPAC [5].

La notation décrit :

- la nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion).
- la position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel).
- la charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc  $X_Y^c$  avec :

- X la nature chimique, «V» pour une lacune (vacancier), «e» pour un électron libre.
- Y la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit «i» pour interstitiel.
- c la charge relative, une apostrophe «'» pour une charge relative négative, un point «•» pour une charge relative positive, rien ou une croix «×» pour une charge neutre.

# Chapitre-1

## Concepts fondamentaux sur les états solides

---

### 8- Charge des éléments de structure

On appelle charge effective <sup>(\*)</sup> de l'élément de structure,  $q_e$ , la différence entre sa charge réelle  $q_r$  (charge de l'espèce qui occupe réellement normalement le site) et sa charge normale  $q_n$  (charge de l'espèce qui occupe normalement le site dans le cristal parfait):

$$q_e = q_r - q_n$$

Dans la notation de Kroger - Vink, seule la charge effective est habituellement indiquée.

Ainsi dans un cristal MO, un élément de structure du sous réseau des cations possède une charge normale positive double, une charge réelle positive double et, par suite, une charge effective nulle. Cette charge est symbolisée par une croix X (Facultative), ce que l'on écrira  $M_M^X$  ou  $M_M$ .

Considérons dans un tel cristal la formation d'une lacune d'oxygène par départ d'un atome d'oxygène. Si les deux électrons de l'oxygène restent localisés sur le site vide, la lacune d'oxygène conservera deux charges réelles négatives et, par suite, cette lacune aura une charge effective nulle, elle s'écrira  $V_O^X$ . Si, par contre, la formation de la lacune d'oxygène s'accompagne du départ d'un ou deux électrons, la lacune d'oxygène ainsi créée possédera une charge effective positive simple ou double, elle s'écrira  $V_O^\bullet$  ou  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Le point désigne la charge effective unité positive [1].

D'une manière générale, dans la notation de Kroger- Vink les charges effectives sont symbolisées de la manière suivante:

- Charges négatives par des apostrophes :  $O_i'$ ,  $V_M''$  ;
- Charges positives par des points :  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $M_i^{\bullet}$  ;

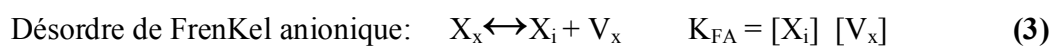
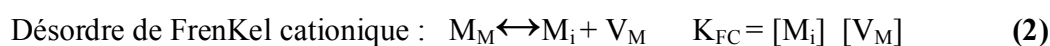
# Chapitre-1

## Concepts fondamentaux sur les états solides

---

- Charges nulles par des croix (facultatives) :  $M_M^x$ ,  $X_x$ .

En réalité, suivant la structure cristalline, le rapport des rayons et les charges partielles de M et X, prédomine l'un des trois désordres intrinsèques suivant :



**Tableau 1 : Energie de formation d'une lacune**

Densité de lacunes à l'équilibre			$L^{-3}$
$n = N e^{-E_v / K_B T}$	Symbole	Unité	Denomination
	n	$m^{-3}$	densité de lacunes
	N	$m^{-3}$	densité de particules
	Ev	j	énergie de formation de lacunes
	KB	$jK^{-1}$	constante de Boltzmann
	T	K	temperature

## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

$E_v$ , Energie nécessaire pour extraire un atome de son site normal dans le réseau et l'amener à la surface du cristal.

A' la température ambiante on a  $n/N \approx 1$

A' 1000K la concentration de lacunes augmente à  $n/N \approx 10^{-5}$

Dans les cristaux ioniques. La formation en nombre égale de lacunes d'anion et de cation énergétiquement favorisée. [7]

#### 9- Concentration des défauts:

La probabilité pour qu'un site cristallin soit vacant en équilibre thermique la température  $T$ , est donnée par le facteur de Boltzmann

$$P = \exp (-E_v/k_B T) \quad (1)$$

Où  $E$  est l'énergie requise pour porter un atome d'un site intérieur à un site de la surface du cristal. L'énergie de liaison entre plus proches voisins dans un solide est typiquement de l'ordre de 1 eV. S'il y a  $N$  atomes, la concentration des lacunes  $n$  à l'équilibre est donnée par le rapport des sites vacants aux sites libres

$$n / (N - n) = \exp (-E_v/k_B T) \quad (2)$$

Si  $n \ll N$  alors

$$n / N = \exp. (-E_v/k_B T) \quad (3)$$

## Chapitre-1

### Concepts fondamentaux sur les états solides

---

Si  $E_v \sim 1$  eV et  $T$  1000°K, alors  $n/N \sim e^{-12} \sim 10^{-5}$ . La concentration d'équilibre en lacunes décroît lorsque la température décroît. La concentration réelle en lacunes est supérieure à la valeur d'équilibre si on a fait croître le cristal à température élevée, et qu'on l'a ensuite trempé rapidement, en « gelant » ainsi les lacunes.

La création thermique des lacunes dans les cristaux ioniques, il est, en général, énergétiquement favorable de former des nombres à peu près égaux de lacunes d'ions positifs et d'ions négatifs. La formation de telles paires de lacunes maintient le cristal électrostatiquement neutre à l'échelle locale. En menant un calcul statistique, nous obtenons

$$n \approx N \exp(-E_p/2K_B T) \quad (4)$$

Pour le nombre de paires, où  $E_p$  est l'énergie de formation d'une paire.

Un autre type de défaut est le défaut de Frenkel, dans lequel un atome passe d'un site du réseau à une position d'insertion, position normalement non occupée par un atome.

Le calcul de la concentration d'équilibre en défauts de Frenkel se déroule de manière classique. Si le nombre  $n$  de défauts, de Frenkel est très inférieur au nombre de sites du réseau  $N$  et au nombre de positions d'insertion  $N'$ , le résultat est

$$n \approx (NN')^{1/2} \exp.(-E_1/2K_B T) \quad (5)$$

Où  $E_1$  est l'énergie nécessaire pour faire passer un atome d'une position normale à une position d'insertion [8].

## **10- Généralités sur la structure pérovskite:**

### **10-1 Historique:**

Les perovskites sont une famille nombreuse de céramique cristalline qui dérivent leur nom d'un minéral spécifique connu sous le nom de perovskite. Il a été décrit la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose, c'est le minéral le plus abondant sur terre.

### **10-2 Type de pérovskite:**

Le type de perovskite est une des structures typiques d'oxyde, avec la formule  $ABO_3$ . Cette structure peut se composer de divers composés d'ions, à condition que l'équilibre de charge se tienne parmi les ions Composants et les rayons ioniques de A -, B -, et les ions d'O-emplacment,  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  respectivement, satisfont la condition  $0,71 < t < 1$  où le facteur t de tolérance est défini par : [9]

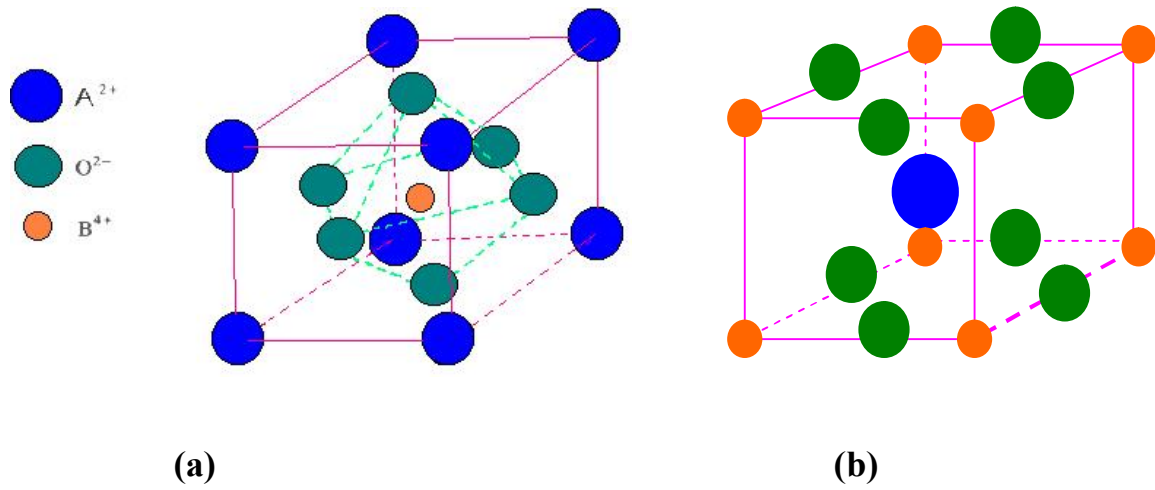
$$t = (r_A + r_O) / [2^{1/2}(r_B + r_O)]$$

### **10-3 Structure de pérovskite:**

La perovskite cubique est une structure cubique simple contenant trois ions différents de la forme  $ABO_3$ . Les atomes de A et de B représentent +2 et +4 ions, respectivement, alors que l'atome de O est l'ion Oxygène-2.

Cette structure  $ABO_3$  dans un sens général peut être considérée pendant que le visage central le treillis (CFC) cubique avec des atomes de A aux coins et les atomes de O sur les visages. L'atome de B accompli l'image est situé au centre du treillis. Atome de A est le plus grand des atomes et augmente par conséquent la taille globale de la structure  $ABO_3$  (CFC).





**Figure 9: Structure pérovskite (a): type A, (b): type B**

## Bibliographie

- [1] – P. Sarrazin , A. Galerie , J Foulter , Les Mécanismes de la corrosion sèche , Octobre 2000, France. P 79.
- [2] – L Smart , E Moore. Introduction à la chimie du solide , Edition Masson , 1997 , Paris , P- 147
- [3] – S. Desreux . E. caris . L. Heinrich , architecture de matière , Edition Bréale , 1998, France , p351.
- [4] - Jacques angenault, Symétrie et structure cristalochimie du solide.,Edition Vuibert, 2001, Paris.
- [5] – M. Brousseau, physique du solide propriétés électronique, Masson Editeur, Paris, 1992, p81
- [6]- F. A.Kroger and H. J. Vink , SOLID state physics , Vol . 3 . Edited by F . Seitz and T . Turnball, Academic press, New York, 1965, p. 307.
- [8]- Charles Kittel , B.A., Ph.. D . Introduction à la physique de l'état solide ,Edition Bordas , Paris , 1972, P 642
- [7] – H Stöcher, F.Jundt, G.Guillaume. Toute la physique. Dunod, Paris, 1999, p 1019
- [9] - R. M. Hazen , Sci.Am.(June,1988) 52

## **Introduction Générale**